

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008412455 **Image available**

WPI Acc No: 1990-299456/199040

XRAM Acc No: C90-129327

XPX Acc No: N90-230323

Multilayered organic electroluminescent device - has metal electrodes and several organic layers where conductivity electrons are injected and recombined

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE)

Inventor: EGUSA S; GEMMA N

Number of Countries: 005 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 390551	A	19901003	EP 90303351	A	19900329	199040 B
JP 2261889	A	19901024	JP 8983568	A	19890331	199049
JP 3115486	A	19910516	JP 89254960	A	19890929	199126
JP 3230583	A	19911014	JP 9025100	A	19900206	199147
JP 3230584	A	19911014	JP 9025101	A	19900206	199147
US 5294810	A	19940315	US 90501251	A	19900329	199411
			US 92921379	A	19920730	
EP 390551	B1	19960710	EP 90303351	A	19900329	199632
DE 69027697	E	19960814	DE 627697	A	19900329	199638
			EP 90303351	A	19900329	

Priority Applications (No Type Date): JP 9025101 A 19900206; JP 8983568 A 19890331; JP 89254960 A 19890929; JP 9025100 A 19900206

Cited Patents: 4. Jnl. Ref; A3... 9128; EP 120673; NoSR. Pub

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
US 5294810	A	39	H01L-029/28	Cont of application US 90501251	
EP 390551	B1 E	53	H05B-033/12		

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69027697 E H05B-033/12 Based on patent EP 390551

Abstract (Basic): EP 390551 A

Electroluminescent device has a body with organic films (4, 5, 6) having light emitting layer sandwiched between two electrodes (2, 3). The work function of the metal electrode, conduction and valance-bands and Fermi levels of each organic film are chosen so that electrons and holes are easily injected into the organic layers.

When the device is biased above predetermined threshold, electrons and holes accumulated at the junction between the organic layers recombine causing light to be emitted.

ADVANTAGE - Increased luminous efficiency and working life. (49pp Dwg. No. 1/35)

Title Terms: MULTILAYER; ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; METAL; ELECTRODE; ORGANIC; LAYER; CONDUCTING; ELECTRON; INJECTION; RECOMBINATION
Derwent Class: A85; L03; U12; U14

International Patent Class (Main): H01L-029/28; H05B-033/12

International Patent Class (Additional): H01L-033/00; H01L-051/20;
H05B-029/28; H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03567684 **Image available**

ORGANIC-FILM LIGHT EMITTING ELEMENT

PUB. NO.: 03-230584 [JP 3230584 A]

PUBLISHED: October 14, 1991 (19911014)

INVENTOR(s): EKUSA TAKASHI

MOTOMA NOBUHIRO

APPLICANT(s): TOSHIBA CORP [000307] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)

APPL. NO.: 02-025101 [JP 9025101]

FILED: February 06, 1990 (19900206)

INTL CLASS: [5] H01L-033/00; H01L-029/28; H05B-033/22

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 14.2 (ORGANIC
CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 43.4
(ELECTRIC POWER -- Applications)

JAPIO KEYWORD:R116 (ELECTRONIC MATERIALS -- Light Emitting Diodes, LED)

JOURNAL: Section: E, Section No. 1152, Vol. 16, No. 8, Pg. 145,
January 10, 1992 (19920110)

ABSTRACT

PURPOSE: To make one picture element emit rays of light of multiple colors by allowing electrons to be tunnel-injected into the second organic film and holes to be tunnel-injected into the first organic film to respectively make light emitting recombination.

CONSTITUTION: This organic-film light emitting element is constituted of the first electrode (M(sub 1)) 5, first organic film (O(sub 1)) 4, second organic film (O(sub 2)) 3, and second electrode (M(sub 2)) 2 in the descending order. The second electrode 2 is a transparent electrode of ITO, etc., formed on, for example, a glass substrate 1 and light is taken out from the substrate 1 side. Barriers to electrodes and holes are formed at the joining boundary of the films 4 and 3 and, when a bias voltage which makes the electrode 2 positive is applied across the electrodes 5 and 2, electrons are injected into the first organic film 4 from the first electrode 5 and holes are injected into the second organic film 3 from the second electrode 2. Thus the electrons and holes are tunnel-injected into the organic films and make light emitting recombination in the organic films, resulting in the light emission of a wavelength determined by the first organic film and the light emission of another wavelength determined by the second organic film.

?

⑥ 公開特許公報(A) 平3-230584

④ Int. Cl.⁵

H 01 L 33/00
29/28
H 05 B 33/22

識別記号

A

庁内整理番号

8934-5F
6412-5F
8112-3K

③ 公開 平成3年(1991)10月14日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全15頁)

⑦ 発明の名称 有機膜発光素子

② 特 願 平2-25101

② 出 願 平2(1990)2月6日

⑦ 発 明 者 江 草 俊 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑦ 発 明 者 源 間 信 弘 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑦ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑦ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

有機膜発光素子

2. 特許請求の範囲

(1) 電子および正孔に対して障壁接合を構成する第1の有機膜と第2の有機膜の積層構造と、この積層構造を挟んで第1の有機膜側に設けられた電子注入用の第1の電極および第2の有機膜側に設けられた正孔注入用の第2の電極とを有し、

前記第1、第2の電極間に第2の電極側に正のバイアスを与えたときに、前記第1の電極から前記第1の有機膜に注入された電子と前記第2の電極から前記第2の有機膜に注入された正孔とが前記障壁接合の界面に蓄積され、これらの蓄積された電子、正孔のうち電子が前記第2の有機膜にトンネル注入されて第2の有機膜内で発光再結合し、正孔が前記第1の有機膜にトンネル注入されて第1の有機膜内で発光再結合する、

ことを特徴とする有機膜発光素子。

(2) 前記第1、第2の電極の仕事関数をそれぞれ

E_{w1} 、 E_{w2} とし、

前記第1の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ E_{c1} 、 E_1 および E_{v1} とし、

前記第2の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ E_{c2} 、 E_2 および E_{v2} としたとき、

$$E_{w1} < E_1$$

$$E_2 < E_{w2}$$

$$E_{c1} > E_{c2}$$

$$E_{v1} > E_{v2}$$

を満たし、かつ

$$E_{c1} - E_{c2} < E_{v1} - E_{v2}$$

を満たすように材料が選択されていることを特徴とする請求項1記載の有機膜発光素子。

(3) 前記第1、第2の電極の仕事関数をそれぞれ E_{w1} 、 E_{w2} とし、

前記第1の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネ

ルギー差をそれぞれ E_{c1} , E_v および E_{v1} とし、

前記第2の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ E_{c2} , E_v および E_{v2} としたとき、

$$E_{M1} < E_v$$

$$E_v < E_{M2}$$

$$E_{c1} > E_{c2}$$

$$E_{v1} > E_{v2}$$

を満たし、かつ

$$E_{c1} - E_{c2} > E_{v1} - E_{v2}$$

を満たすように材料が選択されていることを特徴とする請求項1記載の有機膜発光素子。

(4) 電子および正孔に対して障壁接合を構成する第1の有機膜と第2の有機膜の積層構造と、この積層構造を挟んで第1の有機膜側に設けられた電子注入用の第1の電極および第2の有機膜側に第3の有機膜を介して設けられた正孔注入用の第2の電極とを有し、

前記第1、第2の電極間に第2の電極側に正の

とき、

$$E_{M1} < E_v$$

$$E_v < E_{M2}$$

$$E_{c1} > E_{c2}$$

$$E_{v1} > E_{v2}$$

を満たし、かつ

$$E_{c1} - E_{c2} < E_{v1} - E_{v2}$$

$$E_{c2} < E_{c3}$$

$$E_{v2} \sim E_{v3}$$

$$E_{M2} < E_v$$

を満たすように材料が選択されていることを特徴とする請求項4記載の有機膜発光素子。

(6) 電子および正孔に対して障壁接合を構成する第1の有機膜と第2の有機膜の積層構造と、この積層構造を挟んで第1の有機膜側に設けられた第3の有機膜を介して設けられた電子注入用の第1の電極および第2の有機膜側に設けられた正孔注入用の第2の電極とを有し、

前記第1、第2の電極間に第2の電極側に正のバイアスを与えたときに、前記第1の電極から前

バイアスを与えたときに、前記第1の電極から前記第1の有機膜に注入された電子と前記第2の電極から前記第3の有機膜を介して第2の有機膜に注入された正孔とが前記障壁接合の界面に蓄積され、これらの蓄積された電子、正孔のうち電子が前記第2の有機膜にトンネル注入されて第2の有機膜内で発光再結合し、さらに第3の有機膜に注入されて第3の有機膜内で発光再結合する、ことを特徴とする有機膜発光素子。

(5) 前記第1、第2の電極の仕事関数をそれぞれ E_{M1} , E_{M2} とし、

前記第1の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ E_{c1} , E_v および E_{v1} とし、

前記第2の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ E_{c2} , E_v および E_{v2} とし、

前記第3の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ E_{c3} , E_v および E_{v3} とした

とき、前記第3の有機膜を介して第1の有機膜に注入された電子と前記第2の電極から前記第2の有機膜に注入された正孔とが前記障壁接合の界面に蓄積され、これらの蓄積された電子、正孔のうち正孔が前記第1の有機膜にトンネル注入されて第1の有機膜内で発光再結合し、さらに第3の有機膜に注入されて第3の有機膜内で発光再結合する、ことを特徴とする有機膜発光素子。

(7) 前記第1、第2の電極の仕事関数をそれぞれ E_{M1} , E_{M2} とし、

前記第1の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ E_{c1} , E_v および E_{v1} とし、

前記第2の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ E_{c2} , E_v および E_{v2} とし、

前記第3の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ E_{c3} , E_v および E_{v3} としたとき、

$$E_{M1} < E_1$$

$$E_2 < E_{M2}$$

$$E_{C1} > E_{C2}$$

$$E_{V1} > E_{V2}$$

を満たし、かつ

$$E_{C1} - E_{C2} > E_{V1} - E_{V2}$$

$$E_{C2} \sim E_{C1}$$

$$E_{V2} < E_{V1}$$

$$E_{M1} < E_3$$

を満たすように材料が選択されていることを特徴とする請求項6記載の有機膜発光素子。

(8) 電子注入用の第1の電極と正孔注入用の第2の電極の間に複数層の有機膜が挟まれた構造を有し、前記第1、第2の電極間に第2の電極側に正のバイアス電圧を与えたときにバイアス電圧の大きさに応じて異なる有機膜からの異なる色の発光が得られるように有機膜が選択されていることを特徴とする有機膜発光素子。

(9) 前記複数の有機膜は、電子および正孔に対して障壁接合が形成される第1の有機膜と第2の

項8記載の有機膜発光素子。

(11) 前記複数の有機膜は、電子および正孔に対して障壁接合が形成される、前記第1の電極側の第1の有機膜と第2の電極側の第2の有機膜の積層構造、およびこの積層構造と前記第1の電極との間に設けられた第3の有機膜を有し、前記バイアス電圧の印加によって前記第1の有機膜と第2の有機膜の界面に電子および正孔が蓄積された電気二重層が形成され、第1のしきい値で第2の有機膜から第1の有機膜への正孔注入による第1の有機膜での発光再結合が生じ、第2のしきい値で第1の有機膜から第3の有機膜への正孔注入による第3の有機膜での発光再結合が生じる請求項8記載の有機膜発光素子。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機膜を用いた発光素子に係り、特に2層以上の有機膜の組み合わせにより一色発光を可能とした有機膜発光素子に関する。

有機膜の積層構造を含み、前記バイアス電圧の印加によって前記第1の有機膜と第2の有機膜の界面に電子および正孔が蓄積された電気二重層が形成され、あるしきい値で第1の有機膜から第2の有機膜への電子注入による発光再結合が生じ、他のしきい値で第2の有機膜から第1の有機膜への正孔注入による発光再結合が生じる請求項8記載の有機膜発光素子。

(10) 前記複数の有機膜は、電子および正孔に対して障壁接合が形成される、前記第1の電極側の第1の有機膜と前記第2の電極側の第2の有機膜の積層構造、およびこの積層構造と前記第2の電極との間に設けられた第3の有機膜を有し、前記バイアス電圧の印加によって前記第1の有機膜と第2の有機膜の界面に電子および正孔が蓄積された電気二重層が形成され、第1のしきい値で第1の有機膜から第2の有機膜への電子注入による第2の有機膜での発光再結合が生じ、第2のしきい値で第2の有機膜から第3の有機膜への電子注入による第3の有機膜での発光再結合が生じる請求

〔従来の技術〕

近年、表示素子や照明素子等として用いられる有機膜発光素子の研究開発が盛んに行われている。例えば、九州大学の斎藤省吾は、1986年に金属電極/芳香族色素/ポリチオフェン/透明電極を用いた有機2層構造素子を報告している

(J. J. Appl. Phys., 25, L773, 1986)。ここでは、有機膜の膜厚が1 μm以上あり、印加電圧も100Vと大きい。これに対して、コダック社のC. W. Tang等は、Mg・Ag/AIq3/ジアミン/ITOという有機2層構造で、有機膜の膜厚を1000 Å以下にすることによって、印加電圧10V以下で駆動して実用上十分な輝度を示す素子が得られたことを報告している(APL, 51, 913, 1987)。これらの発光素子は、電子注入性的な色素と正孔注入性的な色素とを組合わせて有機2層構造とすることを基本とし、有機膜をできるだけ薄くすること、電子注入側の金属電極に仕事関数の小さいものを選ぶこと、真空蒸着法或いは昇華法によって有機膜を形成する際に電気的

欠陥が発生しないような材料を選択すること、等を主要な特徴としている。九州大学の斎藤省吾は更に1988年には、電子注入層/発光層/正孔注入層という有機3層構造素子を提案し、発光層に高いフォトルミネセンスを示す色素を選ぶことによって高輝度発光が得られることを示した(J. J. Appl. Phys., 27, L259, 1988)。

その他これまでに、各種の有機膜の組合わせによる発光素子構造、単層の有機膜であっても、発光剤と正孔注入剤を混合することによってある程度の発光が認められること、発光体であるAlq3の特性劣化に関する研究等が次々に報告されており、また同様の特許出願が多くなされている。

(発明が解決しようとする課題)

有機膜発光素子は、発光輝度についてはほぼ実用段階まできているが、発光効率や素子寿命、素子作成プロセス等はまだまだ技術的に未解決の問題が多い。発光効率は現状では良くて1%、通常0.1%程度である。発光効率が低いことは発光に寄与しない電流が電極間に流れることを意味

し、この電流はジュール熱を発生するから素子寿命を低下させる大きな原因となっている。したがって有機膜発光素子を実用化するためには、発光効率を少なくとも数%から10%以上まで高めることが望まれる。

発光効率を高めるためには、素子構造の最適化と、用いる材料の電気的性質の最適化が必要である。これまでのところ、有機材料の性質に関しては、電子(正孔)輸送性、電子(正孔)注入性、発光性といった定性的な定義しかなされておらず、これでは素子条件が十分規定されているとはいえない。

本発明は、複数の有機膜の積層構造と金属電極の組合わせにおいて、それらの各材料の電気的性質を厳密に定義した上で、一色素多色の発光を可能とした有機膜発光素子を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

有機膜は一種の半導体とみなせるので、有機

膜を積層した素子においては各層の接合面における電気的特性が素子特性を支配する。すなわち金属電極の仕事関数と、有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルを考えたときに、各接合面でそれぞれのエネルギーレベルがどのような関係にあるかが重要になる。本発明はこの様な観点から、半導体モデルを用いて一色素多色の発光素子構造を提案する。

すなわち本発明に係る発光素子は、電子および正孔に対して障壁接合を構成する第1の有機膜と第2の有機膜の積層構造と、この積層構造を挟んで第1の有機膜側に設けられた電子注入用の第1の電極および第2の有機膜側に設けられた正孔注入用の第2の電極と有することを基本とする。

そして本発明の第1の発光素子は、上述の基本構造において、第1、第2の電極間に第2の電極側に正のバイアスを与えたときに、第1の電極から第1の有機膜に注入された電子と第2の電極から第2の有機膜に注入された正孔とが障壁接合の界面に蓄積され、これらの蓄積された電子、正孔

のうち電子が第2の有機膜にトンネル注入されて第2の有機膜内で発光再結合し、正孔が第1の有機膜にトンネル注入されて第1の有機膜内で発光再結合することを利用する。

具体的には、第1、第2の電極の仕事関数をそれぞれ E_{w1} 、 E_{w2} とし、第1の有機膜の伝導帯下端の真空準位からのエネルギー差(以下これを単に伝導帯レベルと呼ぶ)、フェルミレベルの真空準位からのエネルギー差(以下これを単にフェルミレベルと呼ぶ)および価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差(以下これを単に価電子帯レベルと呼ぶ)をそれぞれ E_{c1} 、 E_v 、および E_{v1} とし、第2の有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルをそれぞれ E_{c2} 、 E_f 、および E_{v2} としたとき、

$$E_{w1} < E_v \quad \dots (1)$$

$$E_f < E_{w2} \quad \dots (2)$$

$$E_{c1} > E_{c2} \quad \dots (3)$$

$$E_{v1} > E_{v2} \quad \dots (4)$$

を満たすように材料が選択される。より具体的に

は、(1)式および(2)式は、 $E_{M1} - E_{C1}$ および $E_{V2} - E_{M2}$ が1 eV以下、好ましくは0.5~0.3 eV以下になることを意味し、また(3)式および(4)式は、 $E_{C1} - E_{C2}$ および $E_{V1} - E_{V2}$ が好ましくは0.5 eV以上、例えば1 eV以上とする。

そしてバイアス電圧によって発光色制御が可能となるためには、

$$E_{C1} - E_{C2} < E_{V1} - E_{V2} \quad \dots (5)$$

または、

$$E_{C1} - E_{C2} > E_{V1} - E_{V2} \quad \dots (6)$$

なる条件を満たす材料が選択される。

また本発明の第2の発光素子は、上述した基本構造にさらに、第2の有機膜と第2の電極との間に第3の有機膜を介在させる。そして第1、第2の電極間に第2の電極側に正のバイアスを与えたときに、第1の電極から第1の有機膜に注入された電子と第2の電極から前記第3の有機膜を介して第2の有機膜に注入された正孔とが前記障壁接合の界面に蓄積され、これらの蓄積された電子、

第2の有機膜に注入された正孔とが障壁接合の界面に蓄積され、これらの蓄積された電子、正孔のうち正孔が第1のしきい値で第1の有機膜にトンネル注入されて第1の有機膜内で発光再結合し、さらに第2のしきい値で第3の有機膜に注入されて第3の有機膜内で発光再結合する。

この様な多色発光が可能となるためには具体的には、第1の発光素子での各材料の電気的特性の関係に加えて、第3の有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルをそれぞれ E_{C3} 、 E_f および E_{V3} としたとき、

$$E_{C1} - E_{C2} > E_{V1} - E_{V2} \quad \dots (11)$$

$$E_{C3} \sim E_{C1} \quad \dots (12)$$

$$E_{V3} < E_{V1} \quad \dots (13)$$

$$E_{M1} < E_f \quad \dots (14)$$

を満たすように材料が選択される。

(作用)

本発明による有機膜発光素子の基本構造においては、第1、第2の有機膜の接合界面に電子に対する障壁および正孔に対する障壁が形成される

正孔のうち電子が第1のしきい値で第2の有機膜にトンネル注入されて第2の有機膜内で発光再結合し、さらに第2のしきい値で第3の有機膜に注入されて第3の有機膜内で発光再結合する。

この様な多色発光が可能となるためには具体的には、第1の発光素子での各材料の電気的特性の関係に加えて、第3の有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルをそれぞれ E_{C3} 、 E_f および E_{V3} としたとき、

$$E_{C1} - E_{C2} < E_{V1} - E_{V2} \quad \dots (7)$$

$$E_{C2} < E_{C3} \quad \dots (8)$$

$$E_{V2} \sim E_{V3} \quad \dots (9)$$

$$E_{M2} < E_f \quad \dots (10)$$

を満たすように材料が選択される。

さらに本発明の第3の発光素子は、上述した基本構造において、第1の電極と第1の有機膜の間に第3の有機膜を介在させる。そして第1、第2の電極間に第2の電極側に正のバイアスを与えたときに、第1の電極から第3の有機膜を介して第1の有機膜に注入された電子と第2の電極から第

(条件式(3)、(4))。また、第2の電極が正になるバイアスを与えると、第1の電極から第1の有機膜に電子が注入され(条件式(1))、第2の電極から第2の有機膜に正孔が注入される(条件式(2))。この結果、第1、第2の有機膜の間の障壁接合界面には、電気二重層が形成される。

したがって第1の発光素子においては、バイアス電圧があるしきい値を越えると、第1の有機膜の電子は第2の有機膜にトンネル注入され、第2の有機膜内で発光再結合する。またバイアスがあるしきい値を越えると、第2の有機膜の正孔は第1の有機膜にトンネル注入され、第1の有機膜内で発光再結合する。こうして、第1の有機膜で決まる波長の発光と第2の有機膜で決まる波長の発光が得られる。条件式(5)を満たすときには、第1の有機膜から第2の有機膜への電子のトンネル注入が支配的になり、したがってバイアス電圧を変えたときに、第1のしきい値で第2の有機膜での発光再結合による発光が認められ、第2のしきい値で第1および第2の有機膜での発光が同時に

認められる。条件式(8)を満たすときにはこの関係は逆になる。

第2の発光素子においては、第1、第2の有機膜間の障壁接合について、電子に対する障壁が正孔に対する障壁より低く設定され(条件式(7)、(8))、また第2の電極から第3の有機膜に注入された正孔はほとんど障害なく第2の有機膜まで流れるように材料が選択される(条件式(9)、(10))。これによって、バイアスを与えたときに第1、第2の有機膜間の障壁接合に蓄積されて電気二重層を形成するキャリアのうち電子が第2の有機膜にトンネル注入されて、第2の有機膜で発光再結合する。第2の有機膜の膜厚がキャリアの平均自由行程より薄ければ、さらにバイアスが上昇すると多くの電子は第3の有機膜まで流れて第3の有機膜内で発光再結合する。これにより、バイアスにより発光色が制御される多色発光素子が得られる。

第3の発光素子においては、第1、第2の有機膜間の障壁接合について、正孔に対する障壁

1に形成されたITO等の透明電極であって、光は基板1側から取出される。透明電極として化合物半導体を用いてもよい。この素子の製造プロセスは、後に具体的に説明するが、基板上に真空蒸着法、真空昇華法等によって順次膜を積層形成する。

第2図は、この発光素子を構成する各層がそれぞれ独立した状態でのバンド図を示す。第1の有機膜4の伝導帯レベルを E_{c1} 、フェルミレベルを E_1 、価電子帯レベルを E_{v1} とし、第2の有機膜3の伝導帯レベルを E_{c2} 、フェルミレベルを E_2 、価電子帯レベルを E_{v2} としたとき、図示のように、 $E_{c1} > E_{c2}$ 、 $E_{v1} > E_{v2}$ なる材料が選ばれている。また第1の電極5は、仕事関数 E_{w1} が、 $E_{w1} < E_1$ であり、第1の有機膜4に対して電子を注入しやすい関係に選ばれている。第2の電極2は、仕事関数 E_{w2} が、 $E_{w2} > E_2$ であり、第2の有機膜3に対して正孔を注入しやすい関係に選ばれている。

第3図は、これらの各層が接合された発光素子

が電子に対する障壁より低く設定され(条件式(11)、(12))、また第1の電極から第3の有機膜に注入された電子はほとんど障害なく第2の有機膜まで流れるように材料が選択される(条件式(13)、(14))。これによって、バイアスを与えたときに第1、第2の有機膜間の障壁接合に蓄積されて電気二重層を形成するキャリアのうち正孔が第1の有機膜にトンネル注入されて、第1の有機膜で発光再結合し、さらにバイアスが上昇すると多くの正孔は第3の有機膜まで流れて第3の有機膜内で発光再結合する。これにより、バイアスにより発光色が制御される多色発光素子が得られる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

第1図は一実施例の発光素子断面構造を示す。この素子は、上から見て第1の電極(M_1)5、第1の有機膜(O_1)4、第2の有機膜(O_2)3および第2の電極(M_2)2により構成されている。第2の電極2はこの実施例ではガラス基板

の熱平衡状態でのバンド図である。熱平衡状態では系のフェルミレベルが一致する。したがって第2図に示す電極の仕事関数および有機膜の各エネルギーレベルの大小関係から、第3図に示すように、第1の電極5と第1の有機膜4の間は第1の電極5から電子が注入しやすい接合が形成される。第2の電極2と第2の有機膜3の間は第2の電極2から正孔が注入しやすい接合が形成される。第1の有機膜4と第2の有機膜3の間には、伝導帯に $\Delta E_c = E_{c1} - E_{c2}$ なる障壁が形成され、価電子帯には $\Delta E_v = E_{v1} - E_{v2}$ なる障壁が形成される。

この実施例の発光素子の動作原理を第4図を用いて説明する。第4図(a)は、第1の電極5に対して第2の電極2に正のあるバイアス電圧 V_1 を印加したときの素子のバンド図である。第1の電極5からは第1の有機膜4に電子が注入され、第2の電極2からは第2の有機膜3に正孔が注入されて、これらの電子、正孔は第1、第2の有機膜3、4の障壁接合界面に蓄積される。この蓄積さ

れたキャリアは、電気二重層を形成することになる。この電気二重層の厚さは、色素の分子間距離（約10Å）であるから、結果としてここに大きい電界が発生する。そして第4図(b)に示すようにバイアス電圧があるしきい値を越えて V_2 になると、電気二重層を形成するキャリアは障壁接合を通して隣接層にトンネル注入される。第2の有機膜3から第1の有機膜4に注入された正孔は、第1の有機膜4内で多数キャリアである電子と再結合し、これにより第1の波長 λ_1 の発光が得られる。第1の有機膜4から第2の有機膜3に注入された電子は、第2の有機膜3内で多数キャリアである正孔と再結合し、これにより第2の波長 λ_2 の発光が得られる。

第1の波長の発光と第2の波長の発光のいずれが支配的になるかは、第1、第2の有機膜4、3の障壁接合の電子に対する障壁高さ ΔE_c と、正孔に対する障壁高さ ΔE_v の関係によって決まる。したがって材料を選択することによって、

①あるしきい値で第1、第2の波長光が同時に

トンネル注入も始まり、第1の有機膜で発光再結合して波長 λ_1 の発光が重なる。

第6図(a)(b)は、 $E_{c1} - E_{c2} > E_{v1} - E_{v2}$ を満たすように材料が選択された多色発光素子の動作を説明するためのバンド図である。この場合は第5図と逆に、第1のしきい値 V_{th1} で第1の有機膜での発光（波長 λ_1 ）が生じ、第2のしきい値 V_{th2} で第2の有機膜での発光（波長 λ_2 ）が重なる。なお第6図での第1、第2のしきい値 V_{th1} 、 V_{th2} 、波長 λ_1 、 λ_2 は第5図でのそれらとは一般には同じではない。

なおこの実施例の発光素子におけるような各接合面でのエネルギーレベルの大小関係を設定した材料を選択するに当たっては、そのエネルギーレベルの大小関係を測定する方法が必要である。これは、次に説明するような本発明者等が発見した方法を用いればよい。

第15図に示すように、金属電極11/シリコン12/シリコン酸化膜13/有機膜14/金属電極15からなる素子を形成する。この素子に第

得られる発光素子、

②第1のしきい値では第1の波長の発光のみとし、第2のしきい値で多重発光を得る多色発光素子、

③第1のしきい値では第2の波長の発光のみとし、第2のしきい値で多重発光を得る多色発光素子、

のいずれも得ることができる。

第5図(a)(b)は、 $E_{c1} - E_{c2} < E_{v1} - E_{v2}$ を満たすように材料が選択された多色発光素子の動作を説明するためのバンド図である。先の原理説明から明らかなようにバイアス電圧 V によって電子、正孔がそれぞれ注入されて電気二重層が形成されるが、バイアス電圧 V が第1のしきい値 V_{th1} を越えると、第5図(a)に示すように第1の有機膜から電子が第2の有機膜にトンネル注入され、第2の有機膜で発光再結合して波長 λ_2 の発光が生じる。さらにバイアス電圧 V を上げてこれが第2のしきい値 V_{th2} を越えると、第5図(b)に示すように第2の有機膜から第1の有機膜への正孔の

16図に示すような三角波電圧を印加し、その時の素子の変位電流を測定する。いま素子の容量を C とすれば、変位電流は、

$$I = C \cdot dV / dt$$

で表される。第15図の素子で有機膜14がない場合を考えると、素子は通常知られたMOS素子となり、その容量はシリコン酸化膜13によって決まる。これに対して有機膜14がある場合には、有機膜14のフェルミレベルと金属電極15の仕事関数の大小関係によって次のような変位電流が観測される。

(a) 金属電極15の仕事関数と有機膜14のフェルミレベルが略等しい場合

この場合、金属電極15と有機膜14の接合は電子、正孔いずれに対しても高い障壁を持つ接合となる。したがって有機膜14は絶縁体とみなせるため、素子容量はシリコン酸化膜と有機膜の直列容量となり、MOS素子のそれより小さい一定値を示す。これにより、第16図のように三角波電圧を素子に印加したときの変位電流は、第17

図に示すような一定の小さい値を示す。

(b) 金属電極15の仕事関数が有機膜14のフェルミレベルより小さい場合

この場合、金属電極15と有機膜14の接合は、金属電極15から有機膜14に対して電子が注入されやすい接合を形成する。したがって第15図の三角波電圧を素子に印加したとき、金属電極15側が負になると金属電極15から有機膜14に電子が注入され、この電子は有機膜14と酸化膜13の界面に蓄積される。この状態では素子容量は酸化膜13で決まる値となり、第18図に示すように変位電流はMOS素子のレベルまで増加する。印加電圧が金属電極15側が正になる極性では、有機膜14内の電子は金属電極15に流れ去り、変位電流は有機膜14が絶縁体であるとした場合の小さい値まで減少する。

(c) 金属電極15の仕事関数が有機膜14のフェルミレベルより大きい場合

この場合、金属電極15と有機膜14の接合は、金属電極15から有機膜14に対して正孔が注入

されやすい接合を形成する。したがって第15図の三角波電圧を素子に印加したとき、金属電極15側が正になると金属電極15から有機膜14に正孔が注入され、この正孔は有機膜14と酸化膜13の界面に蓄積される。この状態では素子容量は酸化膜13で決まる値となり、第19図に示すように変位電流はMOS素子のレベルまで増加する。印加電圧が金属電極15側が負になる極性では、有機膜14内の正孔は金属電極15に流れ去り、変位電流は有機膜14が絶縁体であるとした場合の小さい値まで減少する。

以上は、金属電極と有機膜の間の関係であるが、次に第15図の素子構造における有機膜14の部分を第1、第2の有機膜の積層構造として同様の変位電流測定を行う。これにより、二つの有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベル、価電子帯レベルの関係が明らかになる。

例えば、第15図の素子構造に於いて、有機膜14の金属電極15に接する部分が第1の有機膜14₁であり、その下が第2の有機膜14₂であ

るとする。そして金属電極15から第1の有機膜14₁に電子が注入されるとする。これは先の有機膜が単層の素子で調べられている。もし、変位電流が金属電極15側が負の状態でもMOS素子レベルまで流れてるとすれば、第1の有機膜14₁に注入された電子はさらに第2の有機膜14₂まで注入されている事になる。これにより、第2の有機膜14₂は伝導帯レベルが第1の有機膜14₁のそれより低いことが分かる。この様なMOS素子レベルの変位電流が観測されないならば、第2の有機膜14₂は伝導帯レベルが第1の有機膜14₁のそれより高いことが分かる。

価電子帯レベルについても、正孔注入を利用した同様の変位電流測定によって大小関係が分かる。

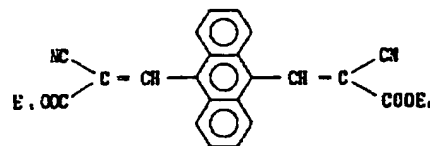
第1図の素子構造を用いた有機多色発光素子のより具体的な実施例を次に説明する。

実施例1

第1図の素子において、

第1の電極5：エルビウム膜

第1の有機膜4：



第2の有機膜3：ビビレニル

第2の電極2：ITO膜

を用いた。

この材料系が第2図の条件を満たし、かつ $E_{c1} - E_{c2} < E_{v1} - E_{v2}$ なる条件を満たすことは、先に説明した変位電流測定法によって確認されている。素子作成プロセスは次の通りである。ITO膜が形成されたガラス基板上にまず、真空昇華法（真空度 $\sim 10^{-6}$ Torr）によって第2の有機膜を1000Å形成し、その上に同様に真空昇華法によって第1の有機膜を1000Å形成し、最後に真空蒸着法によってエルビウム膜を1000Å形成する。

得られた素子にITO電極が正になるバイアス

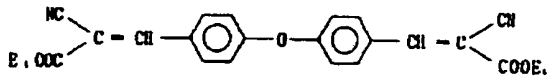
を印加すると、3 Vで5 mAの電流が流れ、輝度 500 Cd/m^2 の橙黄色発光が見られた。これは、第1の有機膜での発光である。バイアス電圧を15 Vまで上げると、輝度は 200 Cd/m^2 まで上昇し、発光色は黄緑色に変化した。これは第2の有機膜による青色発光が混色した結果である。

実施例2

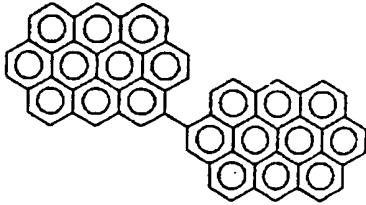
第1図の素子において、

第1の電極5：エルビウム膜

第1の有機膜4：



第2の有機膜3：



膜4、第2の有機膜3、第2の電極2の材料特性相互間の関係は、第1図の実施例と基本的に同じである。ただし、第1の有機膜4と第2の有機膜3のエネルギーレベルについて、

$$E_{c1} - E_{c2} < E_{v1} - E_{v2}$$

なる関係に設定されている。第3の有機膜6については、第2の有機膜3および第2の電極2との関係で、伝導帯レベル E_{c3} 、フェルミレベル E_F 、および価電子帯レベル E_{v3} が次のように設定されている。

$$E_{c1} > E_{c2}$$

$$E_{v1} \sim E_{v2}$$

$$E_{c1} < E_{c2}$$

したがってこれらの層が接合された素子の熱平衡状態でのバンド図は、第9図のようになる。第1、第2の有機膜4、3間に電子および正孔いずれに対しても障壁が形成されることは先の実施例と同様である。ただし伝導帯側の電子に対する障壁 ΔE_c が価電子帯側の正孔に対する障壁 ΔE_v より小さくなっている。第2の有機膜3の膜厚は

第2の電極2：ITO膜

を用いた。

素子作成プロセスおよび各層の膜厚は実施例1と同様である。

得られた素子にITO電極が正になるバイアス電圧を印加して、5 Vで黄色の発光がみとめられた。これは第1の有機膜4での発光による。さらにバイアス電圧を15 Vまで上げると発光色は赤褐色に変化した。これは第2の有機膜3での発光が重なった結果である。

第1図は2層の有機膜を用いた多色発光素子の実施例であるが、これを基本として更に第3の有機膜を組み合わせて多色発光素子を作ることができる。その様な実施例を次に説明する。

第7図はその様な実施例の有機膜多色発光素子の断面図である。第1図と異なりこの実施例では、第2の有機膜3と第2の電極2との間に第3の有機膜6が挟まれている。

第8図は、第7図の素子の各層の仕事関数その他の電気的特性を示す。第1の電極5、第1の有

キャリアの平均自由行程より薄く、第2の有機膜3から第3の有機膜6への電子の流れに対しては障壁は形成されない。また第2の電極2から第3の有機膜6には正孔が注入され易く、第3の有機膜6に注入された正孔はほとんど障害なく第2の有機膜3まで流れ得るようになっている。

この発光素子での多色発光の動作を第10図を用いて説明する。先の実施例と同様のバイアスを印加することにより、第1の電極5から第1の有機膜4に電子が注入され、第2の電極2から第3の有機膜6を介して第2の有機膜3に正孔が注入されて、第1、第2の有機膜4、3の間の障壁接合に電気二重層が形成される。バイアス電圧が第1のしきい値 V_{th1} を越えると、第10図(a)に示すように第1の有機膜4から第2の有機膜3に電子がトンネル注入され、第2の有機膜3内で正孔と再結合して発光する。さらにバイアス電圧を高くとしきい値 V_{th2} を越えると、第10図(b)に示すように第1の有機膜4から第2の有機膜3に注入される電子の多くが再結合されずに第

3の有機膜6まで注入され、第3の有機膜6内で正孔と再結合して発光する。すなわち低バイアス条件ではバンドギャップの広い第2の有機膜3からの短波長発光が得られ、高バイアスではこれにバンドギャップの狭い第3の有機膜6からの長波長発光が混色した発光となる。例えば第2の有機膜3を青色発光剤とし、第3の有機膜6を黄色発光剤とすれば、低印加電圧では青色発光となり、高印加電圧では白色発光となる。

第11図は、3層有機膜を用いた別の実施例の多色発光素子である。この実施例では、第1の電極5と第1の有機膜4の間に第3の有機膜6が設けられている。

第12図は各層の接合部のエネルギーレベルである。第1の有機膜4と第2の有機膜3のエネルギーレベルについては、第7図のそれと逆に

$$E_{c1} - E_{c2} > E_{v1} - E_{v2}$$

なる関係に設定されている。また第3の有機膜6については、第1の有機膜4および第1の電極2との関係で、伝導帯レベル E_{c3} 、フェルミレベル

E 、および価電子帯レベル E_{v3} が次のように設定されている。

$$E_{c3} \sim E_{c1}$$

$$E_{v3} < E_{v2}$$

$$E_3 > E_{v1}$$

したがってこれらの層が接合された素子の熱平衡状態でのバンド図は、第13図のようになる。第1、第2の有機膜4、3間に電子および正孔いづれに対しても障壁が形成されることは先の実施例と同様である。ただし伝導帯側の電子に対する障壁 ΔE_c が価電子帯側の正孔に対する障壁 ΔE_v より大きくなっている。第2の有機膜3の膜厚はキャリアの平均自由行程より薄く、第2の有機膜3から第3の有機膜6への正孔の流れに対しては障壁は形成されない。また第1の電極5から第3の有機膜6には電子が注入され易く、第3の有機膜6に注入された電子はほとんど障害なく第2の有機膜3まで流れ得ようになっている。

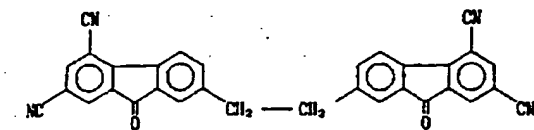
第14図はこの発光素子での多色発光の動作を示すバンド図である。バイアス印加により、第1、

第2の有機膜4、3間の障壁接合部に電気二重層が形成されることは先の実施例と同様である。バイアス電圧が第1のしきい値 V_{th1} を超えると、第14図(a)に示すように第2の有機膜3の正孔が第1の有機膜4にトンネル注入され、第1の有機膜4内で発光再結合する。さらにバイアスを高くしてしきい値 V_{th2} を超えると、第14図(b)に示すように多くの正孔は第3の有機膜6まで注入され、第3の有機膜6で発光再結合する。したがってこの実施例でも、バイアスにより発光色が制御される多色発光が可能となる。第7図および第11図の素子構造での具体的な実施例を次に説明する。

実施例3

第7図の素子において、

第1の有機膜4：ビス(ジシアノ-9-フルオレン-9-ニル)エタン



第2の有機膜3：ビビレニル

第3の有機膜6：ピコロネニル

第1の電極5：エルビウム

第2の電極：ITO

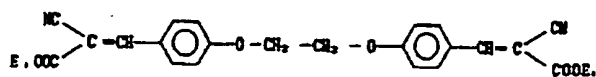
を用いた。この材料系が第8図に示した条件を満たすことは変位電流測定法により確認されている。素子作成プロセスは、先の実施例で説明したのと同様である。

得られた素子にバイアスを印加すると、5Vで約5mAの電流が流れ、輝度1000Cd/m²の青色発光が得られた。この発光は第2の有機膜3によるものである。バイアス電圧を15Vまで上げると、電流は約20mA流れ、輝度2000Cd/m²の白黄色発光が得られた。これは、第3の有機膜6の黄色発光が第2の有機膜3による青色発光と混色したものである。

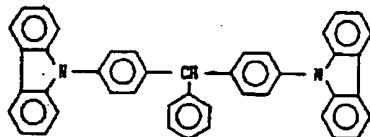
実施例4

第11図の素子において、

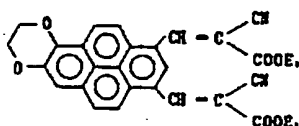
第1の有機膜4:



第2の有機膜3:



第3の有機膜6:



第1の電極5: エルビウム

第2の電極: ITO

膜の組合わせによって、バイアスにより発光色を制御できる一画素多色の発光素子を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の有機膜発光素子を示す断面図、

第2図はその素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図、

第3図はその素子の熱平衡状態でのバンド図、

第4図(a)(b)はその素子の動作原理を説明するためのバンド図、

第5図(a)(b)は第2の有機膜の発光が支配的である場合の動作を説明するためのバンド図、

第6図(a)(b)は第1の有機膜の発光が支配的である場合の動作を説明するためのバンド図、

第7図は他の実施例の有機膜発光素子を示す断面図、

第8図はその素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図、

第9図はその素子の熱平衡状態でのバンド図、

を用いた。この材料系が第12図に示した条件を満たすことは変位電流測定法により確認されている。素子作成プロセスは、先の実施例で説明したのと同様である。

得られた素子にバイアスを印加すると、5Vで約5mAの電流が流れ、輝度1000Cd/m²の黄色発光が得られた。この発光は第2の有機膜3によるものである。バイアス電圧を15Vまで上げると、電流は約20mA流れ、輝度2000Cd/m²の赤橙色発光が得られた。これは、第3の有機膜6の赤色発光が第2の有機膜3による黄色発光と混色したものである。

以上の実施例では、2層の有機膜積層構造においてその2層が共に発光層である場合、および3層の有機膜積層構造においてそのうち2層が発光層である場合、すなわち二色発光の場合のみ説明したが、これらの原理を応用拡大して更に発光層を多くした多色発光素子を得ることができる。

[発明の効果]

以上述べたように本発明によれば、複数の有機

第10図(a)(b)はその素子の動作を説明するためのバンド図、

第11図はさらに他の実施例の有機膜発光素子を示す断面図、

第12図はその素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図、

第13図はその素子の熱平衡状態でのバンド図、

第14図(a)(b)はその素子の動作を説明するためのバンド図、

第15図は有機膜の材料特性を知るための変位電流測定法を示す図、

第16図は印加電圧波形を示す図、

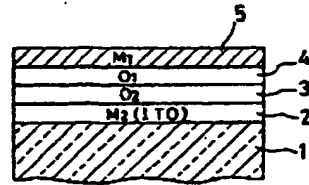
第17図は有機膜がない場合の変位電流-電圧特性を示す図、

第18図は電極-有機膜接合が電子注入性である場合の変位電流-電圧特性を示す図、

第19図は電極-有機膜接合が正孔注入性である場合の変位電流-電圧特性を示す図である。

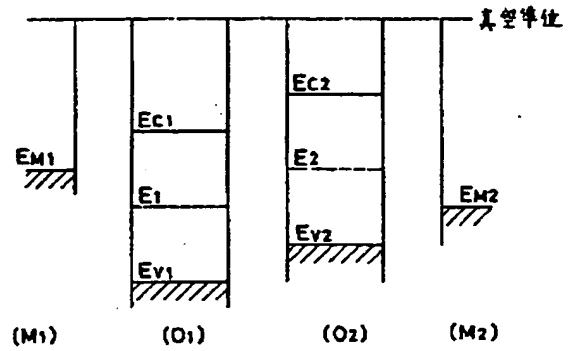
1…ガラス基板、2…第2の電極、3…第2の有機膜、4…第1の有機膜、5…第1の電極、

6 ... 第3の有機構。

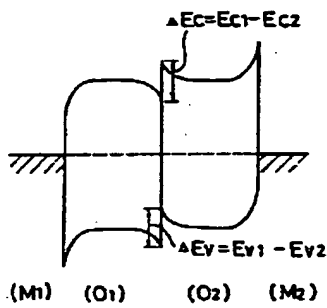


第 1 図

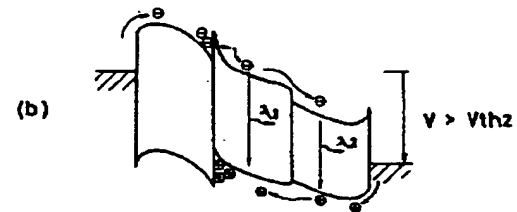
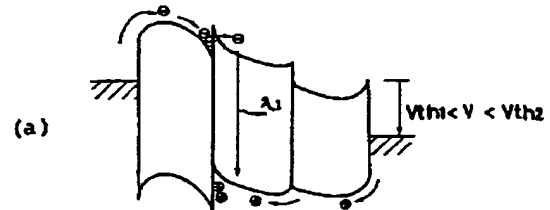
出願人代理人 弁理士 鈴江 武彦



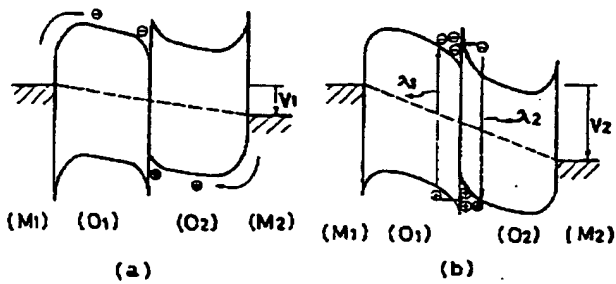
第 2 図



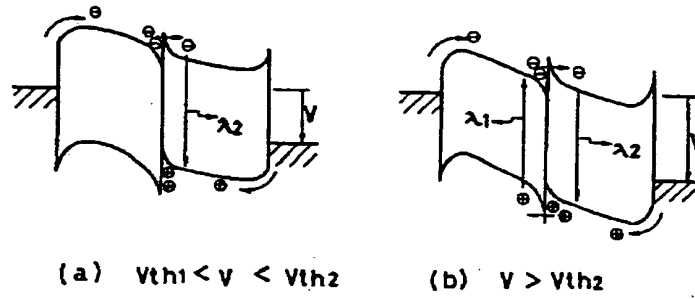
第 3 図



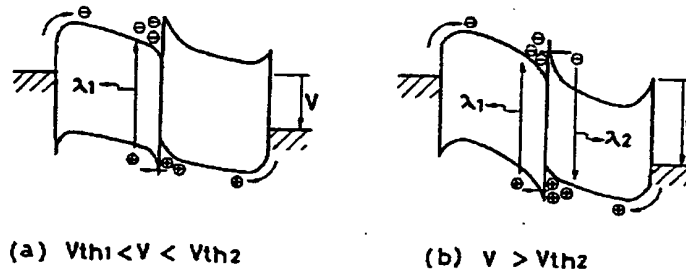
第 10 図



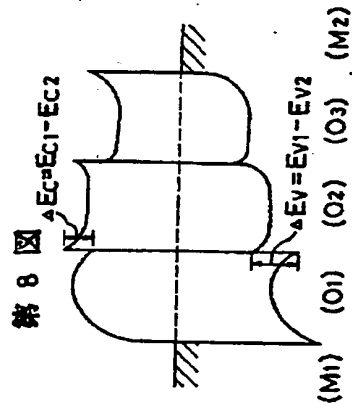
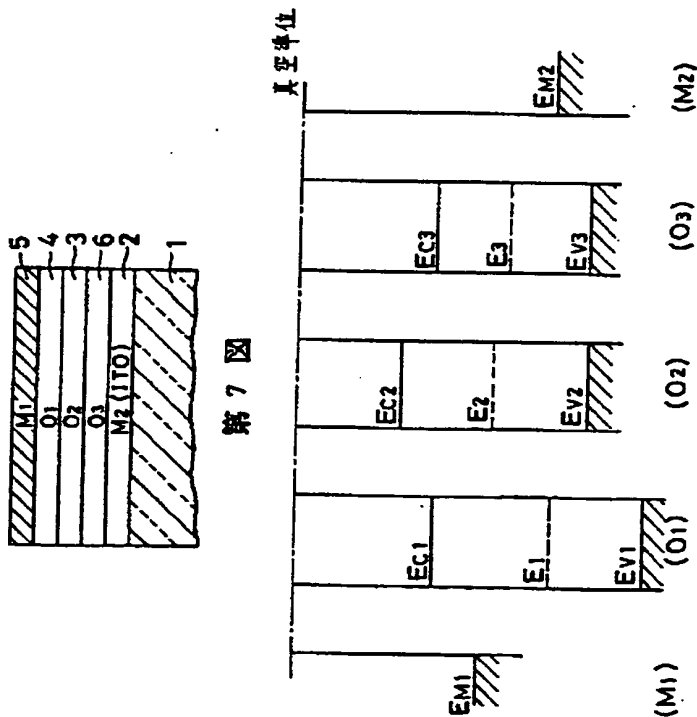
第 4 図



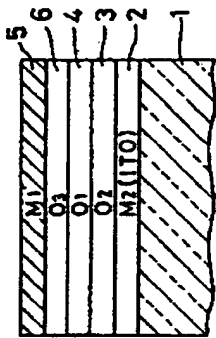
第 5 図



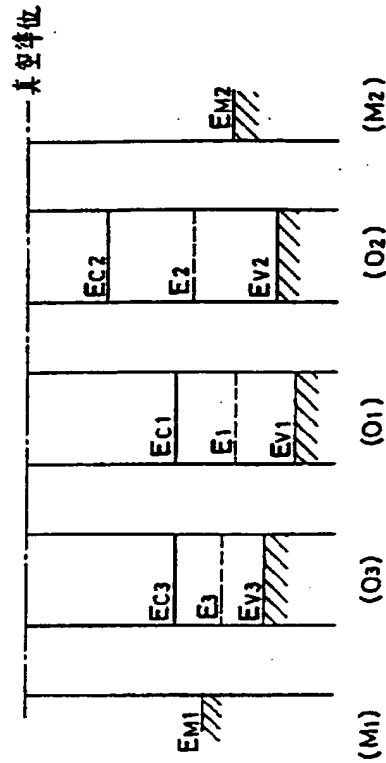
第 6 図



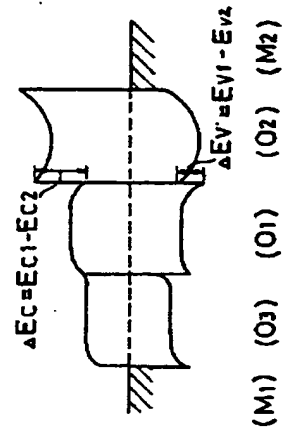
第 9 図



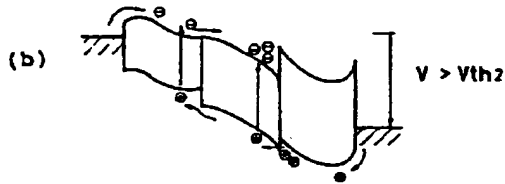
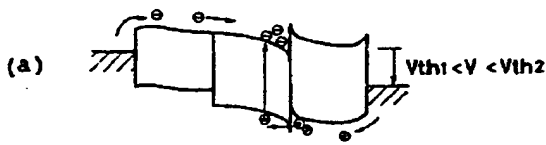
第11图



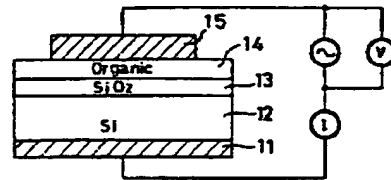
第12图



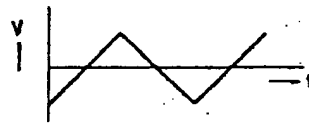
第13图



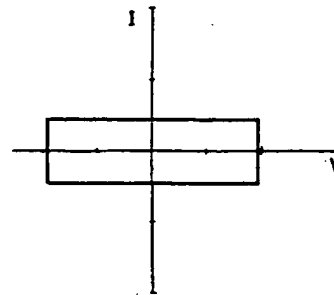
第14图 1388



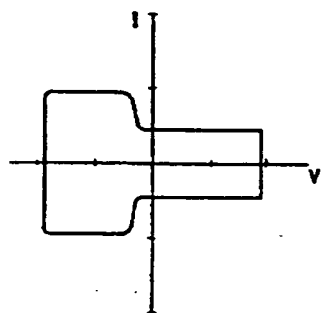
第15图



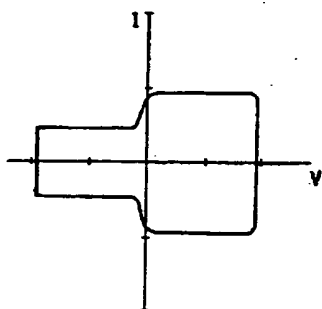
第16图



第17图



第18図



第19図